

03 FEB 2004

523,417

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/015200 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: D21H 23/18, 21/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008037

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 2003 (23.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 36 252.1 7. August 2002 (07.08.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BLUM, Rainer [DE/DE]; Lissaer Weg 10, 68307 Mannheim (DE). HEMEL, Ralf [DE/DE]; Dankwartstrasse 6, 67547 Worms (DE). MAHR, Norbert [DE/DE]; Zeppelinweg 2, 67117 Limburgerhof (DE). LORZ, Rudolf [DE/DE]; Dr.-Gross-Ring 17, 67245 Lambsheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF PAPER, PAPERBOARD, AND CARDBOARD

A1

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER, PAPPE UND KARTON

(57) **Abstract:** Disclosed is a method for producing paper, paperboard, and cardboard by shearing the paper material, adding a microparticle system made of cationic polymers and a fine-particle inorganic component to the paper material following the last shearing step before agglomerating the material, dewatering the paper material so as to form sheets, and drying said sheets. Cationic polyacrylamides, polymers containing vinylamine units, and/or poly diallyl dimethyl ammonium chloride, each of which has an average molar weight Mw of at least 500,000 Dalton and a maximum charge density of 4.0 meq/g, is/are used as cationic polymers.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Scheren des Papierstoffs, Zugabe eines Mikropartikelsystems aus einem kationischen Polymeren und einer feinteiligen anorganischen Komponente zum Papierstoff nach der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf, Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung und Trocknen der Blätter, wobei man als kationische Polymere des Mikropartikelsystems kationische Polyacrylamide, Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und/oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid mit einer mittleren Molmasse Mw von jeweils mindestens 500 000 Dalton und einer Ladungsdichte von jeweils höchstens 4,0 meq/g einsetzt.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/015200

## Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Scheren des Papierstoffs, Zugabe eines Mikropartikelsystems aus einem kationischen Polymeren und einer feinteiligen anorganischen Komponente zum Papierstoff nach der 10 letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf, Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung und Trocknen der Blätter.

Die Verwendung von Kombinationen aus nichtionischen oder anionischen Polymeren und Bentonit als Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier ist beispielsweise aus der US-A-3,052,595 und 15 der EP-A-0 017 353 bekannt.

Aus der EP-A-0 223 223 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässerung eines Papierstoffs bekannt, 20 wobei man zu einem Papierstoff mit einer Stoffkonzentration von 2,5 bis 5 Gew.-% zuerst Bentonit zusetzt, danach den Papierstoff verdünnt, ein hochkationisches Polymer mit einer Ladungsdichte von mind. 4 meq/g zusetzt und schließlich ein hochmolekulares Polymer auf Basis Acrylamid zusetzt und die so erhaltene Pulpe nach 25 der Durchmischung entwässert.

Nach dem aus der EP-A-0 235 893 bekannten Verfahren zur Herstellung von Papier dosiert man zu einer wässrigen Faserstoff-suspension zunächst ein im wesentlichen lineares synthetisches 30 kationisches Polymer mit einer Molmasse von mehr als 500 000 in einer Menge von mehr als 0,03 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, unterwirft die Mischung dann der Einwirkung eines Scherfeldes, wobei die zunächst entstandenen Flocken in Mikro-flocken zerteilt werden, die eine kationische Ladung tragen, dosiert 35 dann Bentonit und entwässert die so erhaltene Pulpe ohne weitere Einwirkung von Scherkräften.

EP-A-0 335 575 beschreibt ein Papierherstellverfahren, bei der die Pulpe nacheinander mit 2 verschiedenen wasserlöslichen, kat- 40 ionischen Polymeren versetzt, anschließend mindestens einer Scherstufe unterworfen und danach durch Zugabe von Bentonit geflockt wird.

In der EP-A-0 885 328 wird ein Verfahren zur Herstellung von Pa- 45 pier beschrieben, wobei man zu einer wässrigen Faserstoff-suspension zunächst ein kationisches Polymer dosiert, die Mischung dann der Einwirkung eines Scherfeldes unterwirft, an-

schließend eine aktivierte Bentonitdispersion zugibt und die so erhaltene Pulpe entwässert.

Aus der EP-A 0 711 371 ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung 5 von Papier bekannt. Bei diesem Verfahren wird ein synthetisches, kationisches, hochmolekulares Polymer zu einer Dickstoff-Cellulose-Suspension gegeben. Nach dem Verdünnen des flockulierten Dickstoffs wird vor dem Entwässern ein Koagulationsmittel, das aus einem anorganischen Koagulationsmittel und/oder einem zweiten, niedermolekularen und hochkationischen wasserlöslichen Polymer besteht, zugegeben. 10

In der EP-A-0 910 701 wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton beschrieben, wobei man zur Papierpulpe nacheinander 15 ein niedrigmolekulares oder mittelmolekulares kationisches Polymer auf Basis Polyethylenimin oder Polyvinylamin und anschließend mit ein hochmolekulares kationisches Polymer wie Polyacrylamid, Polyvinylamin oder kationische Stärke zusetzt. Nachdem diese Pulpe mindestens einer Scherstufe unterworfen wurde, wird 20 sie durch Zugabe von Bentonit geflockt und der Papierstoff entwässert.

Aus der EP-A-0 608 986 ist bekannt, daß man bei der Papierherstellung ein kationisches Retentionsmittel zum Dickstoff dosiert. 25 Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton ist aus der US-A-5,393,381, der WO-A-99/66130 und der WO-A-99/63159 bekannt, wobei man ebenfalls ein Mikropartikelsystem aus einem kationischen Polymer und Bentonit verwendet. Als kationisches Polymer wird ein wasserlösliches, verzweigtes Polyacrylamid eingesetzt. 30

In der WO-A-01/34910 wird ein Verfahren zur Herstellung von Papier beschrieben, bei dem zu der Papierstoffsuspension ein Polysaccharid oder ein synthetisches, hochmolekulares Polymer dosiert 35 wird. Anschließend muß eine mechanische Scherung des Papierstoffs erfolgen. Die Reflockulation erfolgt durch Dosage einer anorganischen Komponente wie Kieselsäure, Bentonit oder Clay und eines wasserlöslichen Polymers.

40 Aus der US-A-6,103,065 ist ein Verfahren zur Verbesserung der Retention und der Entwässerung von Papierstoffen bekannt, wobei man zu einem Papierstoff nach dem letzten Scheren ein kationisches Polymer mit einer Molmasse von 100 000 bis 2 Millionen und einer Ladungsdichte von mehr als 4,0 meq./g zusetzt, gleichzeitig oder 45 danach ein Polymer mit einer Molmasse von mindestens 2 Millionen und einer Ladungsdichte von weniger als 4,0 meq./g zugibt und danach Bentonit dosiert. Es ist bei diesem Verfahren nicht erfor-

derlich, den Papierstoff nach der Zugabe der Polymeren einer Scherung zu unterwerfen. Nach Zugabe der Polymeren und des Bentonits kann die Pulpe ohne weitere Einwirkung von Scherkräften unter Blattbildung entwässert werden.

5

Bei den bekannten Papierherstellverfahren, bei denen man ein Mikropartikelsystem als Retentionsmittel verwendet, benötigt man größere Mengen an Polymer und Bentonit. Diejenigen Verfahren, die zwingend die Mitverwendung von kationischen Polymeren mit einer

10 Ladungsdichte von mehr als 4,0 erfordern, ergeben Papiere, die zur Vergilbung neigen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Papier unter Verwendung eines 15 Mikropartikelsystems zur Verfügung zu stellen, wobei man im Vergleich zu den bekannten Verfahren geringere Einsatzmengen an Polymeren und Bentonit benötigt, gleichzeitig eine verbesserte Retention und Entwässerung erzielt und Papiere erhält, die weniger zum Vergilben neigen.

20

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Scheren des Papierstoffs, Zugabe eines Mikropartikelsystems aus einem kationischen Polymeren und einer feinteiligen anorganischen Komponente zum Papierstoff nach der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf, Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung und Trocknen der Blätter, wenn man als kationische Polymere des Mikropartikelsystems kationische Polyacrylamide, Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und/oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid 25 mit einer mittleren Molmasse  $M_w$  von jeweils mindestens 500 000 Dalton und einer Ladungsdichte von jeweils höchstens 4,0 meq./g einsetzt, wobei das als Retentionsmittel eingesetzte Mikropartikelsystem frei von Polymeren mit einer Ladungsdichte von mehr als 4 meq./g ist.

35

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche Papierqualitäten hergestellt werden, z.B. Karton, ein-/mehrlagiger Falt- schachtkarton, ein-/mehrlagiger Liner, Wellenstoff, Papiere für den Zeitungsdruck, sogenannte mittelfeine Schreib- und Druckpapiere, Naturtiefdruckpapiere und leichtgewichtige Streichrohpapiere. Um solche Papiere herzustellen, kann man beispielsweise von Holzschliff, thermomechanischem Stoff (TMP), chemo-thermomechanischem Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW), Holzstoff sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff ausgehen. Die Zellstoffe können so- 40 wohl kurzfaserig als auch langfaserig sein. Vorzugsweise werden 45

nach dem erfindungsgemäßen Verfahren holzfreie Qualitäten hergestellt, die hochweiße Papierprodukte ergeben.

Die Papiere können gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-%, meistens 5 bis 35 Gew.-% Füllstoffe enthalten. Geeignete Füllstoffe sind z.B. Titandioxid, natürliche und pränzipitierte Kreide, Talkum, Kaolin, Satinweiß, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Clay oder Aluminiumoxid.

10 Das Mikropartikelsystem besteht erfindungsgemäß aus einem kationischen Polymeren und einer feinteiligen anionischen Komponente. Als kationische Polymere kommen kationische Polyacrylamide, Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, Polydiallyldimethylammoniumchloride oder deren Mischungen mit einer mittleren 15 Molmasse Mw von jeweils mindestens 500 000 Dalton und einer Ladungsdichte von jeweils höchstens 4,0 meq./g in Betracht. Besonders bevorzugt werden kationische Polyacrylamide mit einer mittleren Molmasse Mw von mindestens 5 Millionen Dalton und einer Ladungsdichte von 0,1 bis 3,5 meq./g und Polyvinylamine, die 20 durch Hydrolyse von Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymeren erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten 20 bis 100 mol-% und die mittlere Molmasse der Polyvinylamine mindestens 2 Millionen Dalton beträgt. Die Polyvinylamine werden bevorzugt durch Hydrolyse von Homopolymeren des Vinylform- 25 amids hergestellt, wobei der Hydrolysegrad beispielsweise 70 bis 95% beträgt.

Kationische Polyacrylamide sind beispielsweise Copolymerisate, die durch Copolymerisieren von Acrylamid und mindestens einem Di- 30  $C_1$ -bis $C_2$ -alkylamino- $C_2$ -bis $C_4$ -alkyl(meth)acrylat oder einem basischen Acrylamid in Form der freien Basen, der Salze mit organischen oder anorganischen Säuren oder der mit Alkylhalogeniden quaternierten Verbindungen erhältlich sind. Beispiele für solche Verbindungen sind Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylamino- 35 ethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethyloacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat und/oder Dimethylaminoethylacrylamid. Weitere Beispiele für kationische Polyacrylamide und Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate können den zum Stand der Technik genannten Literaturstellen wie EP-A-0 910 701 und US-A-6,103,065 entnommen werden. Man kann sowohl lineare als auch verzweigte Polyacrylamide verwenden. Solche Polymere sind handelsübliche Produkte. Verzweigte Polymere, die z.B. durch Copolymerisation von Acrylamid oder 45 Methacrylamid mit mindestens einem kationischen Monomer in Gegenwart geringer Mengen an Vernetzern herstellbar sind, werden beispielsweise in den zum Stand der Technik angegebenen

Literaturstellen US-A-5,393,381, WO-A-99/66130 und WO-A-99/63159 beschrieben.

Weitere geeignete kationische Polymere sind Polydiallyldimethyl-  
5 ammoniumchloride (PolyDADMAC) mit einer mittleren Molmasse von mindestens 500 000 Dalton, vorzugsweise mindestens 1 Million Dalton. Polymere dieser Art sind Handelsprodukte.

Die kationischen Polymeren des Mikropartikelsystems werden dem  
10 Papierstoff in einer Menge von 0,005 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,2 Gew.-% zugesetzt.

Als anorganische Komponente des Mikropartikelsystems kommen beispielsweise Bentonit, kolloidale Kieselsäure, Silikate und/  
15 oder Calciumcarbonat in Betracht. Unter kolloidaler Kieselsäure sollen Produkte verstanden werden, die auf Silikaten basieren, z.B. Silica-Microgel, Silical-Sol, Polysilikate, Aluminiumsilikate, Borsilikate, Polyborsilikate, Clay oder Zeolithe. Calciumcarbonat kann beispielsweise in Form von Kreide, gemahlenem Calciumcarbonat oder präzipitiertem Calciumcarbonat als anorganische Komponente des Mikropartikelsystems verwendet werden. Unter Bentonit werden allgemein Schichtsilikate verstanden, die in Wasser quellbar sind. Es handelt sich hierbei vor allem um das Tonmineral Montmorillonit sowie ähnliche Tonminerale wie Non-  
20 tronit, Hectorit, Saponit, Sauconit, Beidellit, Allevardit, Illit, Halloysit, Attapulgit und Sepiolit. Diese Schichtsilikate werden vorzugsweise vor ihrer Anwendung aktiviert, d.h. in eine in Wasser quellbare Form überführt, in dem man die Schichtsilikate mit einer wässrigen Base wie wässrigen Lösungen von Na-  
25 tronlauge, Kalilauge, Soda oder Pottasche behandelt. Vorzugsweise verwendet man als anorganische Komponente des Mikropartikelsystems Bentonit in der mit Natronlauge behandelten Form. Der Plättchendurchmesser des in Wasser dispergierten Bentonits beträgt in der mit Natronlauge behandelten Form beispielsweise 1  
30 bis 2 µm, die Dicke der Plättchen liegt bei etwa 1nm. Je nach Typ und Aktivierung hat der Bentonit eine spezifische Oberfläche von 60 bis 800 m<sup>2</sup>/g. Typische Bentonite werden z.B. in der EP-B-0235893 beschrieben. Im Papierherstellungsprozess wird Bentonit zu der Cellulosesuspension typischerweise in Form einer  
35 wässrigen Bentonitslurry zugesetzt. Diese Bentonitslurry kann bis zu 10 Gew.-% Bentonit enthalten. Normalerweise enthalten die Slurries ca. 3 - 5 Gew.-% Bentonit.

Als kolloidale Kieselsäure können Produkte aus der Gruppe von Siliciumbasierenden Partikel, Silica-Microgele, Silica-Sole, Aluminiumsilicate, Borosilikate, Polyborosilikate oder Zeolite eingesetzt werden. Diese haben eine spezifische Oberfläche von

50 - 1000 m<sup>2</sup>/g und eine durchschnittliche Teilchengröße von 1 - 250 nm, normalerweise im Bereich 40 - 100 nm. Die Herstellung solcher Komponenten wird z.B. in EP-A-0041056, EP-A-0185068 und US-A-5176891 beschrieben.

5

Clay oder auch Kaolin ist ein wasserhaltiges Aluminiumsilikat mit plättchenförmiger Struktur. Die Kristalle haben eine Schichtstruktur und ein aspect ratio (Verhältnis Durchmesser zu Dicke) von bis zu 30:1. Die Teilchengröße liegt bei mindestens 50 %

10 kleiner 2 µm.

Als Carbonate, bevorzugt Calciumcarbonat, kann natürliche Calciumcarbonat (ground calcium carbonate, GCC) oder gefälltes Calciumcarbonat (precipitated calcium carbonate, PCC) eingesetzt werden. GCC wird durch Mahl- und Sichtprozesse unter Einsatz von Mahlhilfsmittel hergestellt. Es besitzt eine Teilchengröße von 40 - 95 % kleiner 2 µm, die spezifische Oberfläche liegt im Bereich von 6 - 13 m<sup>2</sup>/g. PCC wird durch Einleiten von Kohlendioxid in Calciumhydroxidlösung hergestellt. Die durchschnittliche Teilchengröße liegt im Bereich von 0,03 - 0,6 µm, die spezifische Oberfläche kann stark durch den Wahl der Fällungsbedingungen beeinflusst werden. Sie liegt im Bereich von 6 - 13 m<sup>2</sup>/g.

Die anorganische Komponente des Mikropartikelsystems wird dem Papierstoff in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gew.-% zugesetzt.

Die Stoffdichte der Pulpe beträgt beispielsweise 1 bis 100 g/l, vorzugsweise 4 bis 30 g/l. Die wäßrige Faseraufschämmung wird mindestens einer Scherstufe unterworfen. Sie durchläuft dabei mindestens eine Reinigungs-, Misch- und/oder Pumpstufe. Das Scheren der Pulpe kann beispielsweise in einem Pulper, Sichter oder in einem Refiner erfolgen. Nach der letzten Scherstufe und vor dem Stoffauflauf auf das Sieb dosiert man erfindungsgemäß das Mikropartikelsystem. Besonders bevorzugt ist dabei eine Arbeitsweise, bei der man zuerst das kationische Polymer und anschließend die anorganische Komponente des Mikropartikelsystems zum Papierstoff dosiert, der zuvor gescherzt wurde. Man kann jedoch auch zunächst die anorganische Komponente des Mikropartikelsystems und danach das kationische Polymere dosieren oder dem Papierstoff beide Komponenten gleichzeitig zugeben. Danach erfolgt die Entwässerung des Papierstoffs ohne weitere Einwirkung von Scherkräften auf einem Sieb unter Blattbildung. Die Papierblätter werden anschließend getrocknet.

45

Außer dem Mikropartikelsystem kann man dem Papierstoff die üblicherweise bei der Papierherstellung verwendeten Prozeßchemikalien in den üblichen Mengen zusetzen, z.B. Fixiermittel, Trocken- und Naßfestmittel, Masseleimungsmittel, Biozide und/oder 5 Farbstoffe.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird gegenüber den bekannten Verfahren eine Erhöhung der Retention von Fein- und Füllstoffen sowie von Prozeßchemikalien wie Stärke, Farbstoffen und Naßfest- 10 mitteln, und eine Verbesserung der Entwässerungsgeschwindigkeit erzielt, ohne die Formations- und Papiereigenschaften zu verschlechtern. Außerdem erreicht man eine deutliche Verbesserung der Faserrückgewinnung und damit eine Entlastung der Kläranlage.

15 Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

Die First Pass Retention (FP-Retention) wurde durch Bestimmung des Verhältnisses des Feststoffgehaltes im Siebwasser zum Fest- 20 stoffgehalt im Stoffauflauf ermittelt. Die Angabe erfolgt in Prozent.

Die FPA-Retention (First-Pass-Asche-Retention) wurde analog zur FP-Retention bestimmt, jedoch wurde nur der Ascheanteil berück- 25 sichtigt.

#### Beispiel 1

Ein Papierstoff aus einem holzfreien, gebleichten Zellstoff mit 30 einer Stoffdichte von 7 g/l und einem Füllstoffanteil von 30% Calciumcarbonat wurde auf einer Fourdriniermaschine mit Hybridformer zu einem Papier mit Schreib- und Druckqualität verarbeitet. Folgende Anordnung von Misch- und Schereinrichtungen wurde verwendet: Mischbütte, Verdünnung auf 7 g/l, Mischpumpe, Cleaner, 35 Stoffauflaufpumpe, Screen und Stoffauflauf. Pro Stunde wurden 32 t Papier hergestellt.

Nach dem Screen (letzte Scherstufe vor dem Stoffauflauf) dosierte man zunächst 270 g/t eines handelsüblichen hochmolekularen, kat- 40 ionischen Polyacrylamids (Polymix PR 8140, mittlere Molmasse Mw 7 Millionen) und danach 2500 g/t Bentonit. Die FP-Retention betrug 81,5%, die FPA-Retention 60,2%.

## Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel wurde mit den Ausnahmen wiederholt, daß man 410 g/t des kationischen Polyacrylamids vor Screen und Pumpe und 3000 g/t 5 Bentonit nach Screen vor dem Stoffauflauf dosierte. Diese Mengen waren erforderlich, um eine gleich gute Formation wie im Beispiel zu erzielen. Die FP-Retention betrug hierbei 79,9%, die FPA-Retention 59,1%.

10 Wie ein Vergleich der Ergebnisse des Beispiels mit den Ergebnissen des Vergleichsbeispiels zeigt, betrug die Einsparung an Polymer 30% und die Einsparung an Bentonit 17%. Bei gleich guter Formation konnte bei dem Beispiel gemäß Erfindung eine Verbesserung 15 der Retention erzielt werden. Die Verbesserung bei der Siebentwässerung betrug ca. 10%.

## Beispiel 2

Ein holzhaltiger Papierstoff aus Holzschliff und Zellstoff mit 20 einer Stoffdichte von 7 g/l und einem Füllstoffanteil von 30% einer Mischung aus Clay und Calciumcarbonat (1:1) wurde auf Papiermaschine mit einem Gap-Former zu einem Papier mit LWC-Qualität verarbeitet. Folgende Anordnung von Misch- und Schereinrichtungen wurde verwendet: Mischbütte, Verdünnung, Deculator, Pumpe, 25 Screen, Stoffauflauf. Pro Stunde wurden 30 t Papier hergestellt.

Nach dem Screen (letzte Scherstufe vor dem Stoffauflauf) dosierte man zunächst 200 g/t eines handelsüblichen hochmolekularen kationischen Polyacrylamids (Polymin KP 2520, mittlere Molmasse Mw 5 30 Millionen) und danach 1400 g/l Bentonit. Die FP-Retention betrug 69%, die FPA-Retention 40%.

## Vergleichsbeispiel 2

35 Das Beispiel 2 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man 280 g/t des kationischen Polyacrylamids vor der Pumpe und dem Screen und 1400 g/t Bentonit nach dem Screen vor dem Stoffauflauf dosierte. Diese Menge war erforderlich, um eine gleich gute Retention zu erzielen. Die FP-Retention betrug hierbei 69%, die 40 FPA-Retention 40%.

Wie ein Vergleich der Ergebnisse des Beispiels 2 mit den Ergebnissen des Vergleichsbeispiels 2 zeigt, betrug die Einsparung an Polymer ca. 30%. Obwohl im Beispiel 2 eine geringere Menge an 45 Retentionsmittel als im Vergleichsbeispiel 2 eingesetzt wurde, konnte im Beispiel 2 eine gleich gute Formation und Papiereigenschaften erzielt werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Scheren des Papierstoffs, Zugabe eines Mikropartikelsystems aus einem kationischen Polymeren und einer feinteiligen anorganischen Komponente zum Papierstoff nach der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf, Entwässern des Papierstoffs unter Blattbildung und Trocknen der Blätter, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Polymere des Mikropartikelsystems kationische Polyacrylamide, Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und/oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid mit einer mittleren Molmasse Mw von jeweils mindestens 500 000 Dalton und einer Ladungsdichte von jeweils höchstens 4,0 meq./g einsetzt, wobei das als Retentionsmittel eingesetzte Mikropartikelsystem frei von Polymeren mit einer Ladungsdichte von mehr als 4 meq./g ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Polymere des Mikropartikelsystems kationische Polyacrylamide mit einer mittleren Molmasse Mw von mindestens 5 Millionen Dalton und einer Ladungsdichte von 0,1 bis 3,5 meq./g einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Polymere des Mikropartikelsystems Polyvinylamine einsetzt, die durch Hydrolyse von Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymeren erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten 20 bis 100 mol-% und die mittlere Molmasse der Polyvinylamine mindestens 2 Millionen Dalton beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer des Mikropartikelsystems dem Papierstoff in einer Menge von 0,005 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer des Mikropartikelsystems dem Papierstoff in einer Menge von 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff zugesetzt wird.

## 10

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als anorganische Komponente des Mikropartikel-  
systems mindestens einen Bentonit, kolloidale Kieselsäure, Silikate und/oder Calciumcarbonat einsetzt.  
5
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Komponente des Mikropartikel-  
systems dem Papierstoff in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt  
10 wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Komponente des Mikropartikel-  
systems dem Papierstoff in einer Menge von 0,1 bis 15 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff zugesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst das kationische Polymer und danach  
20 die anorganische Komponente des Mikropartikel-systems zum Papierstoff dosiert.

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/08037

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 D21H23/18 D21H21/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 103 065 A (HUMPHREYS HARRY NELSON ET AL) 15 August 2000 (2000-08-15) cited in the application claims 1-4 examples 1,2 abstract	1, 2, 4-9
Y	the whole document	1-9
Y	US 5 266 164 A (NOVAK ROBERT W ET AL) 30 November 1993 (1993-11-30) abstract column 5, line 34 - line 42	1-9
Y	US 6 238 521 B1 (MALTESH CHIDAMBARAM ET AL) 29 May 2001 (2001-05-29) abstract	1
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 2003

Date of mailing of the International search report

02/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Naeslund, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08037

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 017 353 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 15 October 1980 (1980-10-15) cited in the application page 7, line 20 - line 27 tables 1,2 example 7 claims 1,2 -----	1-3
A	US 3 052 595 A (PYE DAVID J) 4 September 1962 (1962-09-04) cited in the application the whole document -----	1-9
A	US 5 015 334 A (DERRICK ARTHUR P) 14 May 1991 (1991-05-14) cited in the application the whole document -----	1-9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08037

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6103065	A	15-08-2000	NONE		
US 5266164	A	30-11-1993	NONE		
US 6238521	B1	29-05-2001	AU BR CA ID NO NZ US ZA AU BR CA DE DE EP ES ID NO	6349598 A 9801457 A 2235637 A1 20222 A 981776 A 330264 A 6007679 A 9803197 A 729008 B2 1915897 A 9701967 A 2204050 A1 69713677 D1 69713677 T2 0805234 A2 2176553 T3 16844 A 972022 A	29-10-1998 28-09-1999 25-10-1998 29-10-1998 26-10-1998 28-10-1998 28-12-1999 25-11-1998 25-01-2001 06-11-1997 15-09-1998 01-11-1997 08-08-2002 31-10-2002 05-11-1997 01-12-2002 13-11-1997 03-11-1997
EP 0017353	A	15-10-1980	AU AU CA CA DE EP FI JP JP JP NO US	539515 B2 5798780 A 1168404 A1 1255856 B 3065576 D1 0017353 A1 800907 A , B 1059398 B 1573284 C 55152899 A 800900 A , B , 4305781 A	04-10-1984 05-11-1981 05-06-1984 20-06-1989 22-12-1983 15-10-1980 29-09-1980 18-12-1989 20-08-1990 28-11-1980 29-09-1980 15-12-1981
US 3052595	A	04-09-1962	NONE		
US 5015334	A	14-05-1991	AT AU AU BR DE DE DK EP ES FI JP NO NZ US ZA	114755 T 620158 B2 4287489 A 8904956 A 68919654 D1 68919654 T2 490389 A 0373306 A2 2066818 T3 894616 A , B , 2160999 A 893881 A , B , 230799 A 5571379 A 8907422 A	15-12-1994 13-02-1992 14-06-1990 02-04-1991 12-01-1995 24-05-1995 11-06-1990 20-06-1990 16-03-1995 11-06-1990 20-06-1990 11-06-1990 26-03-1991 05-11-1996 27-06-1990

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/08037

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 7 D21H23/18 D21H21/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 103 065 A (HUMPHREYS HARRY NELSON ET AL) 15. August 2000 (2000-08-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4 Beispiele 1,2 Zusammenfassung	1,2,4-9
Y	das ganze Dokument ---	1-9
Y	US 5 266 164 A (NOVAK ROBERT W ET AL) 30. November 1993 (1993-11-30) Zusammenfassung Spalte 5, Zeile 34 - Zeile 42 ---	1-9
Y	US 6 238 521 B1 (MALTESH CHIDAMBARAM ET AL) 29. Mai 2001 (2001-05-29) Zusammenfassung ---	1
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. Dezember 2003	02/01/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Naeslund, P

## INTERNATIONALER FISCHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/08037

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 017 353 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 15. Oktober 1980 (1980-10-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 20 - Zeile 27 Tabellen 1,2 Beispiel 7 Ansprüche 1,2 -----	1-3
A	US 3 052 595 A (PYE DAVID J) 4. September 1962 (1962-09-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-9
A	US 5 015 334 A (DERRICK ARTHUR P) 14. Mai 1991 (1991-05-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-9

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 03/08037

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6103065	A	15-08-2000	KEINE		
US 5266164	A	30-11-1993	KEINE		
US 6238521	B1	29-05-2001	AU 6349598 A BR 9801457 A CA 2235637 A1 ID 20222 A NO 981776 A NZ 330264 A US 6007679 A ZA 9803197 A AU 729008 B2 AU 1915897 A BR 9701967 A CA 2204050 A1 DE 69713677 D1 DE 69713677 T2 EP 0805234 A2 ES 2176553 T3 ID 16844 A NO 972022 A	29-10-1998 28-09-1999 25-10-1998 29-10-1998 26-10-1998 28-10-1998 28-12-1999 25-11-1998 25-01-2001 06-11-1997 15-09-1998 01-11-1997 08-08-2002 31-10-2002 05-11-1997 01-12-2002 13-11-1997 03-11-1997	
EP 0017353	A	15-10-1980	AU 539515 B2 AU 5798780 A CA 1168404 A1 CA 1255856 B DE 3065576 D1 EP 0017353 A1 FI 800907 A ,B JP 1059398 B JP 1573284 C JP 55152899 A NO 800900 A ,B, US 4305781 A	04-10-1984 05-11-1981 05-06-1984 20-06-1989 22-12-1983 15-10-1980 29-09-1980 18-12-1989 20-08-1990 28-11-1980 29-09-1980 15-12-1981	
US 3052595	A	04-09-1962	KEINE		
US 5015334	A	14-05-1991	AT 114755 T AU 620158 B2 AU 4287489 A BR 8904956 A DE 68919654 D1 DE 68919654 T2 DK 490389 A EP 0373306 A2 ES 2066818 T3 FI 894616 A ,B, JP 2160999 A NO 893881 A ,B, NZ 230799 A US 5571379 A ZA 8907422 A	15-12-1994 13-02-1992 14-06-1990 02-04-1991 12-01-1995 24-05-1995 11-06-1990 20-06-1990 16-03-1995 11-06-1990 20-06-1990 11-06-1990 26-03-1991 05-11-1996 27-06-1990	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**